



Espacenet

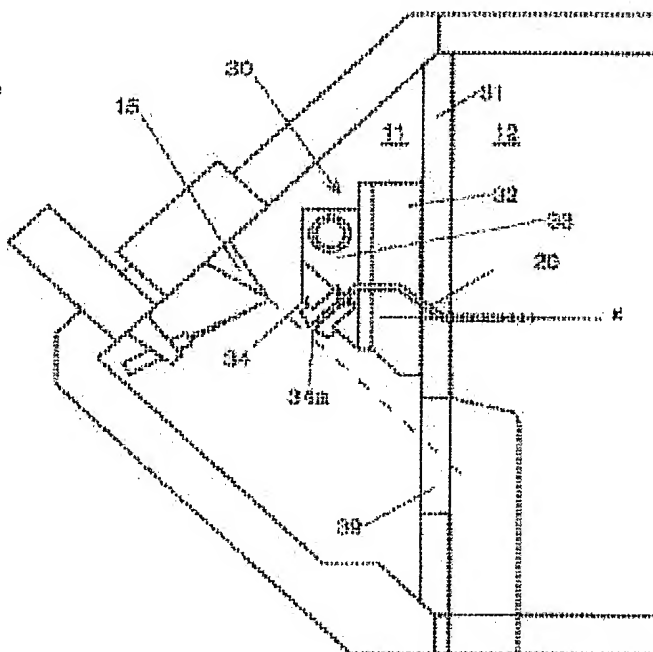
Bibliographic data: JP 2001343361 (A)

LIQUID CHROMATOGRAPH MASS SPECTROSCOPE

Publication date: 2001-12-14
Inventor(s): KOUHATA KAZUO ±
Applicant(s): SHIMADZU CORP ±
Classification:
 - international: G01N27/62; G01N30/72; H01J49/04; (IPC1-7): G01N27/62; G01N30/72; H01J49/04
 - European:
Application number: JP20000162111 20000531
Priority number (s): JP20000162111 20000531
Also published as: • JP 4112780 (B2)

Abstract of JP 2001343361 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid chromatograph mass spectroscopy equipped with an easily cleanable suction part while being capable of sufficiently removing solvent by efficient heating.
SOLUTION: A heating block 33 is installed near a solvent removing tube 20, and a detachable heat transfer member (cap) 34 for covering the periphery of the inlet of the solvent removing tube 20 is installed in contact with both the heating block 33 and the inlet side end part of the solvent removing tube 20. The heat from the heating block 33 is transferred to the inlet side end part of the solvent removing tube 20 through the cap 34. Hereby, droplets are heated sufficiently on the inlet side where the velocity thereof is still low just after entering the solvent removing tube 20, to thereby obtain a good result for solvent removing. Since the cap 34 covers the periphery of the inlet of the solvent removing tube 20, only dismounting of the cap 34 is required for cleaning.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-343361
(P2001-343361A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001. 12. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 1 N 27/62		G 0 1 N 27/62	X 5 C 0 3 8
	30/72	30/72	C
H 0 1 J 49/04		H 0 1 J 49/04	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-162111(P2000-162111)
(22) 出願日 平成12年5月31日 (2000. 5. 31)

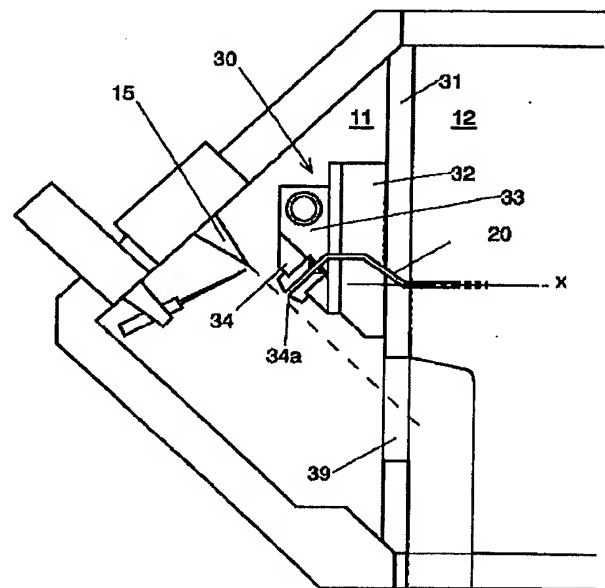
(71) 出願人 000001993
株式会社島津製作所
京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
(72) 発明者 向畑 和男
京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会
社島津製作所内
(74) 代理人 100095670
弁理士 小林 良平
Fターム(参考) 5C038 EE02 EF26 GG08 GH02 GH05
GH13

(54) 【発明の名称】 液体クロマトグラフ質量分析装置

(57) 【要約】

【課題】 効率のよい加熱を行うことにより十分な脱溶媒を行うとともに、清掃も容易な吸引部を備えた液体クロマトグラフ質量分析装置を提供する。

【解決手段】 脱溶媒管20の近傍に加熱ブロック33を設け、加熱ブロック33と脱溶媒管20の入口側端部の双方に接触し、脱溶媒管20の入口の周囲を覆う取り外し可能な熱伝達部材(キャップ)34を設ける。加熱ブロック33からの熱はキャップ34を介して脱溶媒管20の入口側端部に伝達される。このため、液滴は脱溶媒管20に入った直後の未だ速度が低い入口側で十分な加熱を受け、大きな脱溶媒効果が挙がる。また、キャップ34が脱溶媒管20の入口の周囲を覆うため、清掃の際はキャップ34を取り外すだけでよい。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高圧側室内で液体試料をノズルから噴霧し、噴霧された液滴を高圧側室内の圧力と低圧側室内の圧力との差圧により両者を連通する脱溶媒管を介して低圧側室内に導入する機構を有する液体クロマトグラフ質量分析装置において、脱溶媒管の近傍に加熱ブロックを設け、加熱ブロックと脱溶媒管の入口側端部の双方に接触し、脱溶媒管の入口の周囲を覆う取り外し可能な熱伝達部材を設けたことを特徴とする液体クロマトグラフ質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体クロマトグラフ質量分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】図1に示すように、典型的な液体クロマトグラフ質量分析装置には、イオン化室11、質量分析検出室14、及び、それらの間にそれぞれ隔壁で隔てられた第1中間室12及び第2中間室13が設けられている。イオン化室11には、液体クロマトグラフ装置のカラムの出口端に接続されたノズル15が配設される。質量分析検出室14にはマスフィルタ16及びイオン検出器17が設けられ、それらの中間にある第1及び第2中間室12、13にはそれぞれ第1イオンレンズ18及び第2イオンレンズ19が設けられている。イオン化室11と第1中間室12との間は細径のサンプルコーンや脱溶媒管20を介して、第1中間室12と第2中間室13との間は極小径の通過孔（オリフィス）を有するスキマー21を介してのみ連通している。

【0003】イオン化室11内はノズル15から連続的に供給される試料液の気化分子によりほぼ大気圧になっている一方、質量分析検出室14内は質量分析のためにターボ分子ポンプ（TMP）27により約 10^{-3} ～ 10^{-4} Paの高真空状態まで真空排気される。このように真空度の差の大きいイオン化室11と質量分析検出室14との間に、イオンを通すための穴を設けなければならないことから、両者11、14の間に第1及び第2中間室12、13を設け、徐々に真空度を上げるようにしているのである。なお、第1中間室12内はロータリポンプ（RP）25により約 10^2 Paまで、第2中間室13内はターボ分子ポンプ（TMP）26により約 10^{-1} ～ 10^{-2} Paまで真空排気される。

【0004】試料液はノズル15からイオン化室11内に噴霧され、液滴中の溶媒が蒸発する過程で試料分子はイオン化される。未だイオン化していない液滴とイオンを含むミスト（霧）はイオン化室11と第1中間室12との圧力差によりサンプルコーンや脱溶媒管20の中に引き込まれ、脱溶媒管20を通過する過程で更にイオン化が進む。第1中間室12内には第1イオンレンズ18が設けられており、その電界により脱溶媒管20を介し

2

でのイオンの引き込みを助けるとともに、イオンをスキマー21のオリフィス近傍に収束させる。スキマー21のオリフィスを通して第2中間室13に導入されたイオンは、第2イオンレンズ19により収束及び加速された後、質量分析検出室14へと送られる。質量分析検出室14では、特定の質量数（質量 m /電荷 z ）を有するイオンのみがマスフィルタ16中央の長手方向の空間を通り抜け、イオン検出器17に到達して検出される。

【0005】イオン化室11では、ノズルから噴霧される液体試料を加熱、高速気流、高電界等によって霧化し、イオン化する。例えば、大気圧化学イオン化法（APCI）では、スプレーノズル15先端の前方に針電極を配置しておき、スプレーノズル15において加熱により霧化した液体試料の液滴に、針電極からのコロナ放電により生成したキャリアガスイオン（バッファイオン）を化学反応させてイオン化を行なう。一方、エレクトロスプレーイオン化法（ESI）では、スプレーノズル15の先端部に数kV程度の高電圧を印加して強い不平等電界を発生させる。液体試料はこの電界により電荷分離し、クーロン引力により引きちぎられる。液滴中の溶媒は周囲の空気に触れて蒸発し、気体イオンが発生する。

【0006】しかし、これらの方法だけでは未だイオン化は不十分であり、多くの液滴はイオン化することなく、そのままサンプルコーンや脱溶媒管20に吸引される。液滴は質量も大きく、電氣的にほぼ中性であるため、第1、第2中間室12、13のイオンレンズ18、19や質量分析検出室14のマスフィルタ16において電界の影響をほとんど受けることなく通過してしまい、検出器17に入ってノイズの原因となる。

【0007】液滴がこのように検出器17へ侵入することを防止するために、質量分析装置の各部において様々な工夫が施されているが、最も重要なのは、ノズル15から噴霧された液滴がイオン化室11から第1中間室12へ入る最初の部分（以下、この部分を吸引部と呼ぶ）において十分に溶媒を除去することである。そのため従来より吸引部には、加熱機構を有するサンプルコーン（図6）や脱溶媒管が用いられていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】サンプルコーンは、十分に加熱したとしても、そこを通る液滴の通過時間が非常に短いために十分な脱溶媒化が難しい。また、サンプルコーンは液体試料が間近で噴霧されるために汚れやすいが、それを清掃するためにはそれを取り外さなければならない、装置全体を停止して真空を落とさねばならないという問題があった。

【0009】脱溶媒管の場合は、加熱ガスを吹き付けたり、管の周囲にヒータを設ける等の方法で加熱するようにしていた。サンプルコーンに比べると、加熱部分が長いために脱溶媒化が進むという利点はあるものの、加熱能力に対して実際に試料液滴の脱溶媒に用いられる熱量

(3)

3

の割合が低く、いずれの加熱方法でもエネルギー率の悪いものであった。また上記同様、脱溶媒管の入口周辺は汚れやすいが、細い管の周囲をきれいに清掃するのは難しく、十分な清掃を行うためにはやはり装置全体の真空を落として、脱溶媒管を取り外して清掃しなければならないという問題があった。

【0010】本発明はこのような課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、効率のよい加熱を行うことにより十分な脱溶媒を行うとともに、清掃も容易な吸引部を備えた液体クロマトグラフ質量分析装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために成された本発明は、高圧側室内で液体試料をノズルから噴霧し、噴霧された液滴を高圧側室内の圧力と低压側室内の圧力との差圧により両者を連通する脱溶媒管を介して低压側室内に導入する機構を有する液体クロマトグラフ質量分析装置において、脱溶媒管の近傍に加熱ブロックを設け、加熱ブロックと脱溶媒管の入口側端部の双方に接触し、脱溶媒管の入口の周囲を覆う取り外し可能な熱伝達部材を設けたことを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態及び効果】液体クロマトグラフのカラムから流出した液体試料は、高圧側室（前記イオン化室）内に配置されたノズルから噴霧され、液滴となる。この際、前記のように大気圧化学イオン化法（APCI）やエレクトロスプレーイオン化法（ESI）等が用いられ、一部はイオン化されるが、多くは液滴のまま残る。このイオンと液滴を含むミストは、高圧側室と低压側室（前記第1中間室）との間の圧力差により、両者を連通する脱溶媒管を介して低压側室に吸引される。

【0013】本発明に係る液体クロマトグラフ質量分析装置では、加熱ブロックからの熱が、熱伝達部材を介して脱溶媒管の入口側端部に伝達される。このため、ミストは脱溶媒管に入った直後に大きな加熱を受ける。ミスト中の液滴は脱溶媒管内において、高圧側室と低压側室との差圧による加速を受け、徐々に速度を上げてゆく。十分な速度を得た液滴を加熱しても脱溶媒の効果は少ないが、本発明では速度の未だ低い入口側で十分な加熱を行うことにより、大きな脱溶媒効果を挙げることができる。すなわち、脱溶媒の熱効率が高い。

【0014】また、この熱伝達部材は脱溶媒管の入口の周囲を覆うため、試料により汚れるのはほとんどこの熱伝達部材となる。従って、この熱伝達部材を取り外し、清掃することにより、脱溶媒管の入口付近は再びきれいな状態となり、次の試料の分析においても正確な測定を行うことができる。

【0015】

【実施例】本発明の一実施例である液体クロマトグラフ質量分析装置を図1～図5により説明する。装置全体の

4

構成は既述の通りであり、ここではイオン化室11と第1中間室12との間の吸引部を中心に説明する。

【0016】図1、図2に示すように、本実施例の液体クロマトグラフ質量分析装置では屈曲した脱溶媒管20を用いており、イオン化室11の入口側中心軸はイオン光軸xに対して約45度傾いている。また、液体試料を噴霧するスプレーノズル15は、脱溶媒管20の入口側中心軸に対して直角の方向に噴霧するように配置されている。なお、噴霧方向前方には噴霧された液滴を回収するためのドレイン39が設けられている。

【0017】脱溶媒管20の周囲には、脱溶媒管20の入口側を主に加熱するための加熱機構30が設けられている。加熱機構30は図3に示すように、イオン化室11と第1中間室12との隔壁を構成する円板31に固定されるベース32、ベース32上に固定される加熱ブロック33、及び、加熱ブロック33に取り付けられる穴開きキャップ34等から構成される。加熱ブロック33にはヒータが内蔵されている。なお、図3において35はヒータに電力を供給するためのリード線である。ベース32と隔壁円板31の間にはシールリング36が介挿される。

【0018】脱溶媒管20は隔壁円板31、ベース32及び加熱ブロック33を貫通しており、キャップ34をネジで加熱ブロック33に取り付けたとき、キャップ34の穴34aが丁度脱溶媒管20の入口側端部に接触するようになっている。

【0019】このような構造及び配置により、本実施例の液体クロマトグラフ質量分析装置における試料噴霧の際の動作は次のようになる。スプレーノズル15から噴霧された液滴はその噴霧の勢い（運動量）により直接脱溶媒管20に入るのではなく、イオン化室11と第1中間室12との間の差圧により吸引されるのみとなる。また、吸引された液滴のうち大きいものは脱溶媒管20の屈曲部で管壁に衝突して分解し、大きいまま第1中間室12に入ることが阻止される。

【0020】加熱ブロック33は内部に設けられたヒータにより加熱されるが、その熱はキャップ34を介した伝熱により脱溶媒管20の入口付近を主に加熱する。なお、そのやや後方の部分も、加熱ブロック33全体に囲まれていることにより、その雰囲気により加熱される。

【0021】脱溶媒管20に吸引された液滴は、その入口付近で直ちに加熱され、脱溶媒化される。この時点では、液滴はイオン化室11と第1中間室12との差圧により、直前の運動方向（噴霧方向）に直角の方向に引き込まれた直後であるため、その速度が遅い。このように速度が遅い時点で集中的に加熱されることにより、液滴の脱溶媒化が効率よく行われる。

【0022】また、脱溶媒管20の入口付近は噴霧された液体試料により汚染されるが、本実施例の装置では汚染されるのはほとんどキャップ34のみであり、それを

(4)

5

取り外すことにより容易に清掃することができる。この際、脱溶媒管20自体はそのままであるため、装置全体の真空排気を停止する必要はない。

【0023】その効果を図により説明する。図5(a)は加熱機構30による加熱を行わない場合の検出器17の出力データであり、試料による高いピークの中に液滴によるノイズピークが多数現れている。図5(b)は加熱機構30による加熱を行った場合の出力データであり、試料によるピーク以外のノイズがほとんど抑制されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 液体クロマトグラフ質量分析装置の全体構成図。

【図2】 イオン化室と第1中間室との間の吸引部の拡大断面図。

【図3】 脱溶媒管を加熱するための加熱機構の分解斜視図。

【図4】 加熱機構の組み立て斜視図。

【図5】 加熱機構の効果を示すための検出器出力データのグラフ。

6

【図6】 サンプルコーンの説明図。

【符号の説明】

11…イオン化室

12…第1中間室

13…第2中間室

14…質量分析検出室

15…スプレーノズル

16…マスフィルタ

17…イオン検出器

18、19…イオンレンズ

20…脱溶媒管

21…スキマー

30…加熱機構

31…隔壁円板

32…ベース

33…加熱ブロック

34…キャップ

34a…脱溶媒管用の穴

39…ドレイン

Fig. 2
【図1】

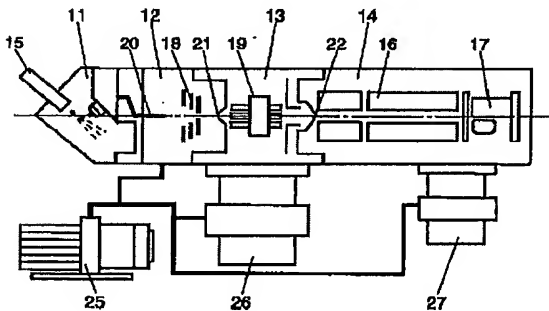
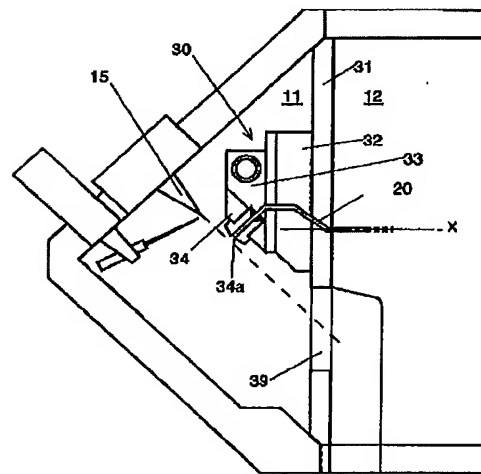


Fig. 2
【図2】



【図4】 Fig. 4

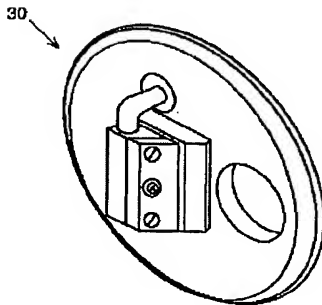
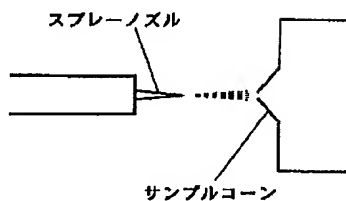


Fig. 6
【図6】



(5)

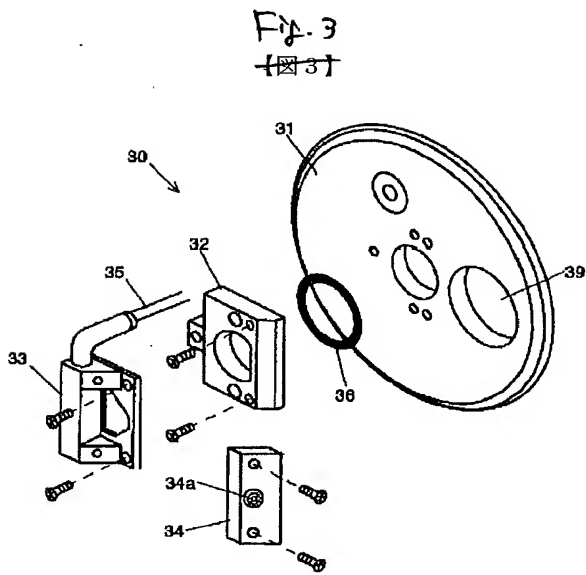
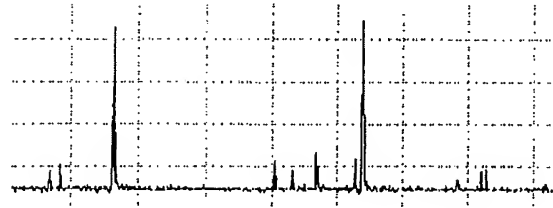


Fig. 5
[図5]

(a)



(b)

